

無題

1/7/3

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX  
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013274999

WPI Acc No: 2000-446919/200039

Polyacetal copolymer with both high resilience and rigidity as well as high thermal stability used in parts for mechanical, electric/electronic and cars.

Patent Assignee: ASAHI KASEI KOGYO KK (ASAHI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000159850	A	20000613	JP 98317348	A	19981109	200039 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98285893 A 19980924

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000159850	A	12	C08G-002/28	

Abstract (Basic): JP 2000159850 A

NOVELTY - Linear polyacetal copolymer, giving melt flow index (MFI) of up to 1.0g/10 minutes, obtained by decompose/removing unstable chain end portion thereof. MFI measurement conducted according to ASTM-D1238, 190degreesC and 2169g.

DETAILED DESCRIPTION - Detailed Description - Said process of decompose/removing unstable chain end portion is conducted as described below: Polyacetal copolymer (abbreviated as PAC) is heat-treated in molten state in the presence of quarternary ammonium compound of formula (1) containing 0.05-50 weight ppm as nitrogen derived from a quart.-ammonium compound (abbreviated as QAC) of formula (2) per the sum of PAC and QAC at up to 260degreesC. Formula (1)-p

R1-R4=1-30C alkyl, 6-20C aryl, aralkyl group wherein at least one of 1-30C alkyl group is substituted by 6-20C aryl group, alkylaryl group wherein at least one of 6-20C aryl group is substituted by 1-30C alkyl group;

n=integer 1-3;

X=OH or 1-20C carboxylic acid, oxo acids, inorganic thio acids or residual group of 1-20C organic thio acids.

Formula (2)-p

P=ppm quantity of QAC per sum of oxymethylene copolymer and QAC;

14=atomic weight of nitrogen;

Q=molecular weight of QAC.

USE - Used as an engineering plastics in various parts for mechanical, car and electric/electronic equipments.

ADVANTAGE - Product excels in combination of high resilience and rigidity, as well as high thermal stability.

pp: 12 DwgNo 0/0

Derwent Class: A25; A85; A95

International Patent Class (Main): C08G-002/28

International Patent Class (Additional): C08G-002/06; C08K-003/00; C08K-005/00; C08K-005/19; C08L-059/00; C08L-101-00

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-159850

(P 2 0 0 0 - 1 5 9 8 5 0 A)

(43)公開日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テ-モ-ト (参考)

C08G 2/28

C08G 2/28

4J002

2/06

2/06

4J032

C08K 3/00

C08K 3/00

5/00

5/00

5/19

5/19

審査請求 未請求 請求項の数14 ○ L (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-317348

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(22)出願日

平成10年11月9日(1998.11.9)

(72)発明者 谷村 徳孝

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工

業株式会社内

(31)優先権主張番号 特願平10-285893

(72)発明者 松鹿 忠雄

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工

業株式会社内

(32)優先日 平成10年9月24日(1998.9.24)

(74)代理人 100068238

弁理士 清水 猛 (外3名)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリアセタールコポリマー及びその組成物

(57)【要約】

【課題】 高い韌性を持ちながら、高度な剛性を維持すると同時に厳しい成形条件下でも分解の少ない非常に熱安定性に優れたポリアセタールコポリマー及びその組成物を提供する。

【解決手段】 特定の第4級アンモニウム化合物の存在下に不安定な末端部の分解除去処理を経て得られたAS TM-D 1238に準拠して測定した190℃、216 9 gの条件下でのメルトフローインデックス(MFI)が1.0 g/10分以下である線状ポリアセタールコポリマー、および該線状ポリアセタールコポリマーを用いたポリアセタール樹脂組成物。

【効果】 特定の第4級アンモニウム化合物の存在下に不安定な末端部の分解除去処理を経て得られたメルトフローインデックスMFIが1.0 g/10分以下のポリアセタールコポリマー及びその組成物は、高い韌性と熱安定性を有している。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ASTM-D1238に準拠して測定した190°C、2169gの条件下でのメルトフローインデックス(MFI)が1.0g/10分以下である線状ポリアセタールコポリマーであつて、且つ該ポリアセタールコポリマーが下記に示すポリアセタールコポリマーの有する不安定な末端部の分解除去処理を経て得られたものであることを特徴とするポリアセタールコポリマー。

【不安定な末端部の分解除去処理】下記一般式(1)で表わされる少なくとも一種の第4級アンモニウム化合物が、ポリアセタールコポリマーと第4級アンモニウム化合物の合計重量に対する下記式(2)で表わされる第4級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して0.05~5.0重量ppm存在下に、ポリアセタールコポリマーの融点以上260°C以下の温度で、ポリアセタールコポリマーを溶融させた状態で熱処理する。

【R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> R<sup>3</sup> R<sup>4</sup> N<sup>+</sup>】、X<sup>-</sup> (1)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、各々独立して、炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル基；炭素数6~20のアリール基；炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個の炭素数6~20のアリール基で置換されたアラルキル基；又は炭素数6~20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル基で置換されたアルキルアリール基を表わし、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記置換アルキル基の置換基はハロゲン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基、アミノ基、又はアミド基である。また、上記非置換アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基は水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。nは1~3の整数を表わす。Xは水酸基、又は炭素数1~20のカルボン酸、ハロゲン化水素以外の水素酸、オキソ酸、無機チオ酸もしくは炭素数1~20の有機チオ酸の酸残基を表わす。)

P × 14/Q (2)

(式中、Pは第4級アンモニウム化合物のオキシメチレン共重合体及び第4級アンモニウム化合物の合計重量に対する量(ppm)を表わし、14は窒素の原子量であり、Qは第4級アンモニウム化合物の分子量を表わす。)

【請求項2】 一般式(1)におけるXが、水酸基、または炭酸、硼酸、硫酸、カルボン酸の酸残基であることを特徴とする請求項1に記載のポリアセタールコポリマー。

【請求項3】 カルボン酸が、蟻酸、酢酸及びプロピオノン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項2に記載のポリアセタールコポリマー。

【請求項4】 一般式(1)におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>が、各々独立して、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数2~4のヒドロキシアルキル基であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポリアセタールコポリマー。

【請求項5】 一般式(1)におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>の少なくとも1つが、ヒドロキシエチル基であることを特徴とする請求項4に記載のポリアセタールコポリマー。

【請求項6】 ポリアセタールコポリマーが、トリオキサンを主モノマーとし、環状エーテル及び/又は環状ホルマールをコモノマーとして、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素水和物、及び酸素原子または硫黄原子を含む有機化合物と三フッ化ホウ素との配位錯化合物の群から選ばれた少なくとも1種を重合触媒として、該重合触媒を生成コポリマーに対して三フッ化ホウ素量として3ppm以上30ppm以下になるように用いて共重合することにより得られたものであることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のポリアセタールコポリマー。

【請求項7】 トリオキサンと環状エーテル及び/又は環状ホルマールとの混合物中の水、蟻酸、メチルアルコールの合計濃度が水換算濃度で20ppm以下であることを特徴とする請求項6記載のポリアセタールコポリマー。

【請求項8】 環状エーテル及び/又は環状ホルマールが1,3-ジオキソランであることを特徴とする請求項6又は7記載のポリアセタールコポリマー。

【請求項9】 下記(A)と(B)からなるポリアセタール樹脂組成物。

30 (A) 請求項1~8のポリアセタールコポリマー。  
(B) ASTM-D1238に準拠して測定した190°C、2169gの条件下でのメルトフローインデックス(MFI)が1.0g/10分を超える線状ポリアセタールコポリマー及び/又は線状ポリアセタールホモポリマー。

【請求項10】 (A)のMFIが0.1~1.0g/10分、(B)のMFIが1.0~300g/10分であつて、且つ(A)の割合が30重量%以上であることを特徴とする請求項9記載のポリアセタール樹脂組成物。

40 【請求項11】 MFIが1.0g/10分以上であることを特徴とする請求項9又は10記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項12】 (B)が請求項1記載の不安定な末端部の分解除去処理を経て得られたポリアセタールコポリマーであることを特徴とする請求項9~11記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項13】 請求項1~12のポリアセタールコポリマー又はポリアセタール樹脂組成物100重量部に対し、(A)酸化防止剤、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物、半酸補足剤、耐候(光)安定

剤、離型（潤滑）剤の少なくとも1種を0.1～1.0重量部と（B）補強剤、導電材、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーの少なくとも1種を0～6.0重量部と（C）顔料0～5重量部を含有してなることを特徴とする韌性と熱安定性に優れたポリアセタール樹脂組成物。

【請求項14】 ギ酸補足剤としてステアリン酸カルシウムをポリアセタールコポリマー又はポリアセタール樹脂組成物1.0重量部に対し0.01～1重量部を含有してなることを特徴とする請求項13ポリアセタール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高度な韌性を有し、かつ熱安定性にも優れたポリアセタールコポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアセタールコポリマーは、バランスのとれた機械物性と優れた耐疲労特性を有し、また、耐熱性、耐薬品性、電気特性、摺動性等の性質に優れ、且つ成形加工性にも優れていることから、エンジニアリングプラスチックとして、機械部品、自動車部品、電気・電子部品等の広範囲の用途に用いられている。しかしながら、多くの用途にとって韌性が不足している。

【0003】 従来から例えば、ウレタン系、エスチル系、オレフィン系等の熱可塑性エラストマーをポリアセタール樹脂に添加して耐衝撃性を改善する試みが実施されてきた。しかしながら、この方法では、韌性向上と引き換えに、ポリセタール樹脂の利点である高い剛性や耐薬品性が損なわれるという問題が有り、用途が限定されるのが普通である。また、特開平6-199972号公報には、メルトフローインデックスの小さい超高分子量のポリアセタールコポリマーと慣用の添加物より成るポリアセタール成形材料が提案されている。この成形材料は、熱可塑性エラストマーを添加しなくても高い韌性を有しており、上記した熱可塑性エラストマー添加による問題点を回避することが可能である。しかしながら、この成形材料は韌性の点では満足できるものの、熱安定性が不足しており実用に供するためには熱安定を改良することが必要である。

【0004】 ポリアセタール樹脂は、一般に射出成形や押し出し成形により、成形体に加工されて用いられるが、樹脂のメルトフローインデックスが小さくなると溶融粘度が上昇し、通常の成形条件で加工することが困難になってくる。したがって、成形温度を上げて溶融粘度を下げる加工になるが、成形温度を上げるとポリセタール樹脂が分解して、ホルムアルデヒドが発生し、これが射出成形時に金型に付着（モールドデボジット）したり、周囲の環境を悪化させるという問題が発生する。また、発生したホルムアルデヒドが酸化されて蟻酸が生成し、この蟻酸によりポリマー主鎖が切断されて

ポリマーの低分子量化が発生したり、蟻酸が更にポリマーの分解を促進するという悪循環に陥ることになる。

【0005】 よって、メルトフローインデックスの小さい超高分子量のポリアセタール樹脂には特に高い熱安定性が要求されるのである。従来ポリアセタールコポリマーの熱安定性向上のために、ポリアセタールコポリマーに存在する熱的に不安定な部分（-（OCH<sub>3</sub>）<sub>n</sub> -OH基）を水やメタノールあるいはアンモニアやアミン類等の存在下に押出機等で溶融加水分解し安定化することが行われてきたが、これら従来の安定化方法では超高分子量のポリアセタールコポリマーに要求される高い熱安定性を達成することはできない。また、これら従来の安定化方法では、安定化処理中にポリマー主鎖の分解が起こりポリマーが低分子量化するといった問題も発生する。

熱可塑性エラストマーが添加されていない市販のポリアセタール樹脂には、メルトフローインデックスが1以下のものが存在しないが、これは、熱安定が不十分であるため、上記した問題が発生し実際の成形加工に用いることができないためであると推定される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、高い韌性を持ちながら、高度な剛性を維持すると同時に厳しい成形条件下でも分解の少ない非常に熱安定性に優れたポリアセタールコポリマー及びその組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らが鋭意検討した結果、分子量としてメルトフローインデックス（MF1）で1.0g/10分以下である線状ポリアセタールコポリマーであって、且つ該ポリアセタールコポリマーが下記に示す特定の不安定な末端部の分解除去処理を経て得られたものである場合のみ、上記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至ったものである。

【不安定な末端部の分解除去処理】 下記一般式（1）で表わされる少なくとも一種の第4級アンモニウム化合物が、ポリアセタールコポリマーと第4級アンモニウム化合物の合計重量に対する下記式（2）で表わされる第4級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して0.05～5.0重量ppm存在下に、ポリアセタールコポリマーの融点以上260℃以下の温度で、ポリアセタールコポリマーを溶融させた状態で熱処理する。

【0008】

[R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> R<sup>3</sup> R<sup>4</sup> N<sup>+</sup>]<sub>n</sub> X<sup>-</sup> (1)

（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、各々独立して、炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基；炭素数6～20のアリール基；炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個の炭素数6～20のアリール基で置換されたアラルキル基；又は炭素数6～20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキ

ル基で置換されたアルキルアリール基を表わし、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記置換アルキル基の置換基はハロゲン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基、アミノ基、又はアミド基である。また、上記非置換アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基は水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。 $n$ は1～3の整数を表わす。Xは水酸基、又は炭素数1～20のカルボン酸、ハロゲン化水素以外の水素酸、オキソ酸、無機チオ酸もしくは炭素数1～20の有機チオ酸の酸基を表わす。)

【0009】 $P \times 14/Q$  (2)

(式中、Pは第4級アンモニウム化合物のオキシメチレン共重合体及び第4級アンモニウム化合物の合計重量に対する量(p.p.m.)を表わし、14は窒素の原子量であり、Qは第4級アンモニウム化合物の分子量を表わす。)

以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明のポリアセタールコポリマーのメルトフローインデックス(MFI)は1.0g/10分以下であることが必須である。好ましくはMFIが0.8g/10分以下、より好ましくは0.5g/10分以下である。最も好ましくはMFIが0.2g/10分以下である。MFIが1.0g/10分を超えると、韧性向上が充分でない。

【0010】ポリアセタールコポリマーは、トリオキサンと環状エーテル及び/又は環状ホルマールを少なくとも1種のカチオン活性触媒の存在下に共重合することにより製造することができる。環状エーテル及び/又は環状ホルマールの具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキソラン、トリオキセパン、1,4-ブタンジオールホルマール等が挙げられる。中でも1,3-ジオキソランは、少量のカチオン活性触媒でも共重合可能で、MFI 1.0g/10分以下で且つ熱安定にも優れたポリアセタールコポリマーを得るために最も好適なコモノマーである。これら、コモノマーの使用量は、トリオキサンに対し0.02～1.5モル%が好ましく、0.1～1.0モル%が更に好ましい。又、ポリオキシメチレンコポリマーの分子量調節のために、必要ならば適当な分子量調整剤、例えばメチラール等を使用しても良い。

【0011】また、トリオキサンやコモノマー中に含まれる活性水素(OHの水素)を有する水、メチルアルコール、蟻酸等の不純物が大量に存在すると、重合時にこれらが連鎖移動反応することによって、生成ポリマーの低分子量化が起こり、本発明の目的とするMFI 1.0g/10分の超高分子量コポリマーが得られにくくなる。更に、活性水素(OHの水素)を有する水、メチルアルコール、蟻酸等の不純物が連鎖移動反応すると重合時に不安定末端部分(—(OCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>、—OH基)が生成しポリアセタールコポリマーの熱安定性が低下する。

そこで、重合時の低分子量化と不安定末端部分の生成を低減するために、トリオキサンやコモノマー中の水、メチルアルコール、蟻酸等の活性水素を有する不純物の濃度を蒸留及び吸着等によって極力減らす必要がある。実用的には、活性水素を有する不純物濃度を水の濃度に換算し、その合計濃度をトリオキサンとコモノマーの合計量に対して20ppm以下にすることが好ましい。水濃度への換算は、具体的には、メチルアルコールの場合はメチルアルコール濃度の0.28倍、蟻酸の場合は蟻酸濃度の0.20倍することにより得られる。

【0012】重合触媒としては、ルイス酸、プロトン酸及びそのエステル又は無水物等のカチオン活性触媒が好ましい。ルイス酸としては、例えば、ホウ酸、スズ、チタン、リン、ヒ素及びアンチモンのハロゲン化物が挙げられ、具体的には三フッ化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五フッ化リン、五塩化リン、五フッ化アンチモン及びその錯化合物又は塩が挙げられる。また、プロトン酸、そのエステルまたは無水物の具体例としては、バークロル酸、トリフルオロメタンスルホン酸、バークロル酸-3級ブチルエステル、アセチルバーコロラート、トリメチルオキソニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。中でも、三フッ化ホウ素；三フッ化ホウ素水和物；及び酸素原子又は硫黄原子を含む有機化合物と三フッ化ホウ素との配位錯化合物が好ましく、具体的には、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル、三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテルを好適例として挙げができる。

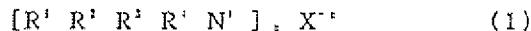
【0013】一般にポリアセタールの合成における重合触媒使用量は、重合速度と生成物の分子量を勘案して決められる。本発明のMFI 1.0g/10分以下で且つ熱安定にも優れたポリアセタールコポリマーを得るために具体的に好適な重合触媒使用量範囲とは、該ポリアセタールコポリマーの生成重量を基準に3ppm以上30ppm以下、好ましくは5ppm以上15ppm以下である。ここに言う触媒量は、重合時に調合した反応成分の比率から求めたものではなく、実際に得られた組成物を分析し、三フッ化ホウ素が重合触媒として用いられたと見なして換算して求めた値である。

【0014】例えば、極端に触媒を減らして重合操作を行なった場合、樹脂の収率が低下し、生成樹脂あたりの触媒量が却って増えてしまう場合などもこの測定法により原因を知ることができる。重合触媒使用量が適切な範囲を下回った場合には、重合収率が低下し、生産性が大きく低下するという実用上好ましくない問題が発生する。また、重合触媒使用量が適切な範囲を上回る場合には、重合時の副反応の増加及び生成したポリマーの分解により本発明のMFIが1.0g/10分以下の超高分子量ポリアセタールコポリマーが得られにくくなる。また、残留した重合触媒によりポリマー分解が促進され、ポリマーの熱安定が悪化する。重合方法としては、特に

制限はないが、例えば、塊状重合を挙げることができ、この塊状重合はバッチ式、連続式のいずれであってもよい。この塊状重合は、溶融状態にあるモノマーを用い、重合の進行とともに固体塊状のポリマーを得る方法が一般的である。

【0015】以上の重合で得られたポリアセタールコポリマーには、熱的に不安定な末端部[-(OCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-OH基]が存在するため、そのままでは実用に供することはできない。そこで、不安定な末端部の分解除去処理を実施することが必要であるが、本発明においては、次に示す特定の不安定末端部の分解除去処理を行なうことが必須である。特定の不安定末端部の分解除去処理とは、下記一般式(1)で表わされる少なくとも1種の第4級アンモニウム化合物の存在下に、ポリアセタールコポリマーの融点以上260℃以下の温度で、ポリアセタールコポリマーを溶融させた状態で熱処理するものである。

【0016】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、各々独立して、炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基；炭素数6～20のアリール基；炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個の炭素数6～20のアリール基で置換されたアラルキル基；又は炭素数6～20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基で置換されたアルキルアリール基を表わし、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記置換アルキル基の置換基はハロゲン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基、アミノ基、又はアミド基である。また、上記非置換アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基は水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。nは1～3の整数を表す。Xは水酸基、又は炭素数1～20のカルボン酸、ハロゲン化水素以外の水素酸、オキソ酸、無機チオ酸もしくは炭素数1～20の有機チオ酸の酸残基を表す。)

【0017】本発明に用いる第4級アンモニウム化合物は、上記一般式(1)で表わされるものであれば特に制限はないが、一般式(1)におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>が、各々独立して、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数2～4のヒドロキシアルキル基であることが好ましく、この内更に、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>の少なくとも1つが、ヒドロキシエチル基であるものが特に好ましい。具体的には、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロビルアンモニウム、テトラ-n-ブチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、テトラデシルトリメチルアンモニウム、1,6-ヘキサメチレンビス(トリメチルアンモニウム)、デカメチレンーピス(トリメチルアンモニウム)、

トリメチル-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリエチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリプロビル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリ-n-ブチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、トリプロビルベンジルアンモニウム、トリ-n-ブチルベンジルアンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム、トリエチルフェニルアンモニウム、トリメチル-2-オキシエチルアンモニウム、モノメチルトリヒドロキシエチルアンモニウム、モノエチルトリヒドロキシエチルアンモニウム、オクダデシルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、テトラキス(ヒドロキシエチル)アンモニウム等の、水酸化物；塩酸、臭酸、フッ酸などの水素酸塩；硫酸、硝酸、磷酸、炭酸、ホウ酸、塩素酸、よう素酸、珪酸、過塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、クロロ硫酸、アミド硫酸、二硫酸、トリポリ磷酸などのオキソ酸塩；チオ硫酸などのチオ酸塩；磷酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、イソ酪酸、 pentan-1-ol、カブロン酸、カブリル酸、カブリノ酸、安息香酸、シュウ酸などのカルボン酸塩等が挙げられる。中でも、水酸化物(OH<sup>-</sup>)、硫酸(HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、炭酸(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)、ホウ酸(B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>)、カルボン酸の塩が好ましい。カルボン酸の内、磷酸、酢酸、プロピオン酸が特に好ましい。これら第4級アンモニウム化合物は、単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、上記第4級アンモニウム化合物に加えて、公知の不安定末端部の分解促進剤であるアンモニアやトリエチルアミン等のアミン類等を併用しても何ら差し支えない。

【0018】用いる第4級アンモニウム化合物の量は、ポリアセタールコポリマーと第4級アンモニウム化合物の合計重量に対する下記式(2)で表わされる第4級アンモニウム化合物由来の空素の量に換算して0.05～5.0重量ppm、好ましくは1～3.0重量ppmである。

$$P \times 14 / Q \quad (2)$$

(式中、Pは第4級アンモニウム化合物のポリオキシメチレン共重合体に対する濃度(重量ppm)を表わし、14は空素の原子量であり、Qは第4級アンモニウム化合物の分子量を表す。)

第4級アンモニウム化合物の添加量が0.05重量ppm未満であると不安定末端部の分解除去速度が低下し、5.0重量ppmを超えると不安定末端部の分解除去後のポリアセタールコポリマーの色調が悪化する。

【0019】本発明の不安定末端部の分解除去処理は、融点以上260℃以下の温度でポリアセタールコポリマーを溶融させた状態で熱処理することにより達成される。用いる装置には特に制限はないが、押出機、ニーダ

一等を用いて熱処理することが好適である。また、分解で発生したホルムアルデヒドは減圧下で除去される。第4級アンモニウム化合物の添加方法には特に制約はなく、重合触媒を失活する工程にて水溶液として加える方法、重合で生成したポリアセタールコポリマー粉末に吹きかける方法などがある。いずれの添加方法を用いても、ポリアセタールコポリマーを熱処理する工程で添加されて居れば良く、押出機の中に注入したり、押出機等を用いてフィラーやピグメントの配合を行う品種であれば、樹脂ペレットに該化合物を添着し、その後の配合工程で不安定末端除去操作を実施してもよい。

【0020】不安定末端除去操作は、重合で得られたポリオキシメチレン共重合体中の重合触媒の失活させた後に行なうことも可能であるし、また重合触媒を失活させずに行なうことも可能である。重合触媒の失活操作としては、アミン類等の塩基性の水溶液中で重合触媒を中和失活する方法を代表例として挙げることができる。また、重合触媒の失活を行なわずに、融点以下の温度で不活性ガス雰囲気下で加熱し、重合触媒を揮発低減した後本不安定末端除去操作を行なうことも有効な方法である。

【0021】以上の特定の不安定末端部の分解除去処理により、不安定末端部が殆ど存在しない非常に熱安定性に優れたポリアセタールコポリマーを得ることができ。また、この不安定末端部の分解除去処理によれば、従来法のように処理中にポリマー主鎖が分解しポリマー分子量が低下するといったことが殆ど無いため、超高分子量ポリアセタールコポリマーを得るために非常に好都合な方法である。本発明のメルトフローインデックスが1.0 g/10分以下の超高分子量ポリアセタールコポリマーに、メルトフローインデックスが1.0 g/10分を超える線状ポリアセタールコポリマー及び/又は線状ポリアセタールホモポリマーを混合し、ポリマーの剛性を大きく損なうこと無く、ポリマーの流動性と剛性を向上させることができる。

【0022】用いる本発明のポリアセタールコポリマーのメルトフローインデックスは0.1~1.0 g/10分、混合する線状ポリアセタールコポリマー及び/又は線状ポリアセタールホモポリマーのメルトフローインデックスは1.0~3.0 g/10分、且つ本発明のポリアセタールコポリマーの割合が30重量%以上になるように混合することが好ましい。更に、混合して得られたポリアセタール樹脂組成物のメルトフローインデックスを1.0 g/10分以上にすることが、成型のしやすさからより好ましい。

【0023】また、混合する線状ポリアセタールコポリマー及び/又は線状ポリアセタールホモポリマーとしては、本発明の特定の不安定末端部の分解除去処理を経て得られたポリアセタールコポリマーを用いることが、混合後の熱安定性に非常に優れるため特に好ましい。混合

方法には特に制限はなく、例えば、それぞれのペレット同士を単純に混合してそのまま射出成形機等で所定の成形体に加工することも可能であるし、またそれぞれのペレット同士を混合後押出機等で溶融混練してペレットを得たあと射出成形機等で所定の成形体に加工することも可能であり、いずれの方法を用いても得られたポリマーの剛性及び剛性に差異はない。

【0024】混合に用いる線状ポリアセタールコポリマー及び/又は線状ポリアセタールホモポリマーのメルトフローインデックスは、使用する用途に応じて適時選択すれば良く、例えば流動性の要求される用途に対しては、高いメルトフローインデックスを有するポリマーを選択すればよい。また、流動性の要求される用途に対しては、メルトフローインデックス以外に低融点、例えば融点が155℃~160℃程度のポリアセタールコポリマーを選択することも有効な方法である。更に、剛性が要求される用途に対しては、線状のポリアセタールホモポリマー又は、融点の高い、例えば融点が167℃以上のポリアセタールコポリマーを選択することが有効な方法である。いずれにしても、本発明のメルトフローインデックスが1.0 g/10分の超高分子量ポリアセタールコポリマーに、メルトフローインデックスが1.0 g/10分を超える線状ポリアセタールコポリマー及び/又は線状ポリアセタールホモポリマーを混合する方法により、用途に応じて、様々な剛性、剛性、流動性、熱安定性を持ったポリアセタール樹脂組成物を簡便に得ることが可能である。

【0025】本発明のポリアセタールコポリマー又はポリアセタール樹脂組成物に用途に応じて適当な添加剤を配合することにより、実用に供し得る剛性と熱安定ともに優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。好適な具体的としては、ポリアセタールコポリマー100重量部に対し、(A)酸化防止剤、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物、ギ酸補足剤、耐候(光)安定剤、離型(潤滑)剤の少なくとも1種を0.1~1.0重量部と(B)補強剤、導電材、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーの少なくとも1種を0~60重量部と(C)顔料0~5重量部を含有してなるポリアセタール樹脂組成物を挙げることができる。

【0026】酸化防止剤としてはヒンダートフェノール系酸化防止剤が好ましい。具体的には、例えばn-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-テトラデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1,6-ヘキサンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、1,4-ブタンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチ

ル-4-ヒドロキシフェニル) -ブロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -ブロピオネート]、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) ブロピオネート]メタン、3、9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ブロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサビロ(5, 5)ウンデカン、N, N'-ビス-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) ブロピオニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-テトラメチレン-ビス-3-(3'-メチル-5'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール) ブロピオニルジアミン、N, N'-ビス-[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール) ブロピオニル]ヒドラジン、N-サリチロイル-N'-サリチリデンヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、N, N'-ビス[2-(3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブロピオニルオキシ)エチル]オキシアミド等が挙げられる。

【0027】好ましくは、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -ブロピオネート]及びテトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) ブロピオネート]メタンである。これらの酸化防止剤は1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物の例としては、ナイロン4-6、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12、ナイロン12等のポリアミド樹脂、及びこれらの重合体、例えば、ナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-12等を挙げることができる。また、アクリルアミド及びその誘導体、アクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとの共重合体としては、アクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られたポリ-β-アラニン共重合体を挙げができる。これらのホルムアルデヒド反応性窒素原子を含む重合体は、1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせても良い。

【0028】また、アミノ置換基を有するホルムアルデヒド反応性窒素原子を含む化合物の例としては、2, 4-ジアミノ-sym-トリアジン、2, 4, 6-トリアミノ-sym-トリアジン、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N, N-ジフェニルメラミン、N, N-ジアリルメラミン、N, N', N'-トリフェニルメラミン、メレム、メロン、メラム、ベンゾグアナミン(2, 4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン)、アセトグアナミン(2, 4-ジアミノ-6-メ

ル-sym-トリアジン)、2, 4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メルカプト-sym-トリアジン、2, 4-ジオキシ-6-アミノ-sym-トリアジン、2-オキシ-4, 6-ジアミノ-sym-トリアジン、N, N, N', N'-テトラシアノエチルベンゾブアナミン、サクシノグアナミン、エチレンジメラミン、トリグアナミン、メラミンシアヌレート、エチレンジメラミンシアヌレート、トリグアナミンシアヌレート、アンメリン、アセトグアナミン等である。これらのトリアジン誘導体は1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合せて用いても良い。

【0029】ギ酸補足剤としては、上記のアミノ置換トリアジンやアミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの重結合物、例えばメラミン-ホルムアルデヒド重結合物等を挙げることができる。他のギ酸補足剤としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、カルボン酸塩又はアルコキシドが挙げられる。例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムもしくはバリウムなどの水酸化物、上記金属の炭酸塩、リン酸塩、珪酸塩、ホウ酸塩、カルボン酸塩である。

【0030】カルボン酸としては、10~36個の炭素原子を有する飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸が好ましく、これらのカルボン酸は水酸基で置換されていてよい。脂肪族カルボン酸としては、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキド酸、ベヘン酸、リグリセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、プラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸、12-ヒドロキシドデカン酸、3-ヒドロキシデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、10-ヒドロキシヘキサデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、10-ヒドロキシ-8-オクタデカン酸、d-1-エリスロ-9·10-ジヒドロキシオクタデカン酸等が挙げられる。

【0031】具体的な例としては、ジミリスチン酸カルシウム、ジバルミチン酸カルシウム、ジステアリン酸カルシウム、(ミリスチン酸-バルミチン酸)カルシウム、(ミリスチン酸-ステアリン酸)カルシウム、(バルミチン酸-ステアリン酸)カルシウムが挙げられ、中でも好ましくは、ジバルミチン酸カルシウム、ジステアリン酸カルシウムである。本発明においては、2種以上

の半酸補足剤を同時に添加してもよく、何等制限するものではない。本発明で言う耐候(光)安定剤は、ベンゾトリアゾール系及び蔥酸アリニド系紫外線吸収剤及びヒンダードアミン系光安定剤の中から選ばれる1種若しくは2種以上が好ましい。

【0032】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例としては、2-[2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'、5'-ジ-*t*-ブチル-フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'、5'-ビス(α、α-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'、5'-ジ-*t*-アミル-フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'、5'-ジ-イソアミル-フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'、5'-ビス(α、α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル]ベンゾトリアゾール等が挙げられる。蔥酸アリニド系紫外線吸収剤の例としては、2-エトキシ-2'-エチルオキザリックアシッドビスアリニド、2-エトキシ-5-*t*-ブチル-2'-エチルオキザリックアシッドビスアリニド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキザリックアシッドビスアリニド等が挙げられる。これらの紫外線吸収剤はそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。

【0033】ヒンダードアミン系光安定剤の例としては、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-カーボネイト、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-オキサレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-アジベート、ビス(2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルオキシ)-エタン、α、α'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルオキシ)-p-キシレン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルトリレン-2, 4-ジカルバメート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボキシレート、1-[2-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]ブチル]-4-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジノールとβ, β, β', β'-テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジエタノールとの縮合物などが挙げられる。上記ヒンダードアミン系光安定剤はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0034】中でも好ましい耐候剤は、2-[2'-ヒドロキシ-3'、5'-ビス(α、α-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'、5'-ジ-*t*-ブチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'、5'-ジ-*t*-アミルフェニル]ベンゾトリアゾール、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)セバケート、ビス(Ν-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジノールとβ, β, β', β'-テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジエタノールとの縮合物である。

【0035】離型剤としては、アルコール、脂肪酸及びそれらの脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール、平均重合度が10~500であるオレフィン化合物、シリコーンが好ましく使用される。補強剤としては、無機フィラー、ガラス繊維、ガラスピース、カーボン繊維が挙げられる。また、導電材としては、導電性カーボンブラック、金属粉末又は繊維が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリカーネート樹脂、未硬化のエポキシ樹脂が挙げられる。また、これらの変性物も含まれ

る。

【0036】熱可塑性エラストマーの代表例としては、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリアミド系エラストマーが挙げられる。本発明で用いられる顔料は0～5重量部の範囲で使用される。5重量部を超えると熱安定性が低下し好ましくない。顔料としては、無機顔料及び有機顔料が挙げられる。無機顔料とは樹脂の着色用として一般的に使用されているものを言い、例えば、硫化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、チタンイエロー、コバルトブルー等を言う。有機顔料とは縮合ウゾ系、イノン系、フロタシアニン系、モノアゾ系等の顔料である。

#### 【0037】

【発明の実施の形態】以下、実施例及び比較例よって、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。尚、実施例及び比較例中の用語及び測定法は以下のとおりである。

＜メチルアルコール、水、蟻酸の濃度＞メチルアルコールはガスクロパック55（ジーエルサイエンス（株）製）を充填したガラスカラムを装着したガスクロマトグラフィーで水素炎イオン検出器により測定した。また、水はカールフィッシャー水分計、蟻酸は水酸化カリウムによる中和滴定で測定した。

【0038】<MI (melt index: g/10 min)>ASTM-D1238により東洋精機製のMELT INDEXERを用いて190℃、2169gの条件下でメルトインデックス (g/10 min) を測定した。

＜三フッ化ホウ素濃度 (ppm) ＞ポリアセタールコポリマーを1N-HClで加熱分解した後、フッ素イオン電極 (HORIBA製) を用いてポリアセタールコポリマー中のフッ素濃度を測定し、これを三フッ化ホウ素濃度に換算した。

【0039】<曲げ弾性率 (kg/cm²) 、引張伸度 (%) >東芝（株）製IS-80A射出成形機を用い、シリンダー温度200℃、射出圧力60kgf/cm²、射出時間15秒、冷却時間25秒、金型温度70℃にて試験片を作成し、曲げ弾性率はASTM-D790、引張伸度はASTM-D638に基づき測定した。

＜IZOD衝撃強さ (kg·cm/cm) ＞東芝（株）製IS-80A射出成形機を用い、シリンダー温度200℃、射出圧力60kgf/cm²、射出時間15秒、冷却時間25秒、金型温度70℃にて試験片を作成し、ASTM-D256に基づき、温度23℃、ノッチ有りにて測定した。

【0040】<ホルムアルデヒドガス発生速度 (ppm/mi n) >窒素気流下において、230℃、90分間にポリオキシメチレン共重合体から発生するホルムアルデヒドガスを水に吸収した後滴定し測定する。測定した総ホルムアルデヒド量を90分間で割って、1分間当た

りの平均のホルムアルデヒドガス発生速度を (ppm/mi n) を計算した。ホルムアルデヒドガス発生速度が小さい程熱安定性に優れる。

＜%、ppm>特に断らない限り、全て重量基準である。

#### 【0041】

【実施例1】熱媒を通すことができるジャケット付きの2軸バドル型連続重合機を80℃に調整し、1.2kg/Hrのトリオキサンと、コモノマーとして1,3-ジオキソラン444g/Hr（トリオキサン1モルに対して0.045モル）を連続的に添加した。トリオキサンと1,3-ジオキソランの混合物中のメチルアルコール、水、蟻酸の合計濃度は水換算濃度で12ppmであった。さらに、重合触媒として、三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテラートが、トリオキサン1モルに対して1.5×10-5モルになるように、三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテラート1重量%のシクロヘキサン溶液39.6g/Hrを連続的に添加し重合を行った。

【0042】混合機から排出されたポリアセタールコポリマーをトリエチルアミン0.1%水溶液中に投入し重合触媒の失活を行った。失活されたポリアセタールコポリマーを遠心分離機でろ過した後、ろ過後のポリアセタールコポリマ100重量部に対して、第4級アンモニウム化合物として水酸化コリン蟻酸塩（トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムフルメート）を含有した水溶液1重量部を添加して、均一に混合した後120℃で乾燥した。水酸化コリン蟻酸塩の添加量は空素の量に換算して20ppmとした。水酸化コリン蟻酸塩の添加量は、添加する水酸化コリン蟻酸塩を含有した水溶液中の水酸化コリン蟻酸塩の濃度を調整することにより行った。

【0043】この乾燥後のポリアセタールコポリマー100重量部に対して、酸化防止剤として、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-1-ブチルフェノール)を0.3重量部添加し、ベント付き2軸スクリュー式押出機に供給した。押出機中の溶融しているポリアセタールコポリマー100重量部に対して水0.5重量部添加し、押出機設定温度200℃、押出機における滞留時間5分で不安定末端部の分解を行った。不安定末端部の分解されたオキシメチレン共重合体はベント真空度20Torrの条件下に脱揮され、押出機ダイス部よりストラップとして押出されペレタイズされた。このペレット100重量部にさらに、ステアリン酸カルシウムを0.15重量部、ナイロン66を0.05重量部混合し、ベント付き单軸押出機で溶融混練することにより、最終のポリアセタールコポリマーベレットを得た。得られたポリアセタールコポリマーの三フッ化ホウ素濃度、MFI、IZOD衝撃強度、ホルムアルデヒドガス発生速度を表1にまとめて示した。尚、このポリアセタールコポリマーの曲げ弾性率は23000kg/cm²であり、実用

上充分な剛性を有している。

【0044】

【実施例2、3 比較例1～3】重合に用いるコモノマーの種類と重合触媒の使用量を変えて実施例1と同様の実験を行なった。また、連鎖移動剤としてメチラールをトリオキサン1モルに対して0.0001～0.002モル連続的に添加することによりMFIの調整を行なった。結果を、実施例1と合わせて表1にまとめて示した。本発明の第4級アンモニウム化合物存在下で不安定末端部が分解除去されたMFIが1g/10分以下のポリアセタールコポリマーは、高い韌性と熱安定性を併せ持つことは明らかである。

【0045】

【実施例4～6】実施例4、5は水酸化コリン蟻酸塩の使用量を変えて実施例1と同様な実験を行なった。また、実施例6は、水酸化コリン蟻酸塩に変えて水酸化トリエチルコリン蟻酸塩（トリエチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムフルメート）を用いて実施例1と同様な実験を行なった。得られたポリアセタールコポリマーの三フッ化ホウ素濃度、MFI、IZOD衝撃強度、ホルムアルデヒドガス発生速度を表2にまとめて示した。

【0046】

【比較例4】水酸化コリン蟻酸塩を添加せずに、以下の方法により不安定末端部の分解を行なったこと以外は、

実施例1と全く同じ操作を行なった。結果を、実施例4～6と合わせて表2にまとめて示した。

【不安定部の分解除去方法】乾燥後のポリアセタールコポリマー100重量部に対して、酸化防止剤として、2,2'-メテレンビス-(4-メチル-4-ブチルフェノール)を0.3重量部添加し、ペント付き2軸スクリュー式押出機に供給し、押出機中の溶融しているポリアセタールコポリマー100重量部に対して20%トリエチルアミン水溶液を3重量部添加して、押出機設定温度200℃、押出機における滞留時間5分で不安定末端部の分解を行なった。第4級アンモニウム化合物を添加して不安定部の分解除去を行なわないと、熱安定性が不良である。

【0047】

【実施例7、8】比較例2で得られたペレットに実施例1または実施例3のペレットを表3に示した割合で混合し、そのまま射出成形して引張伸度を測定した。結果を比較例1の引張伸度と合わせて表3にまとめて示した。本発明の超高分子量ポリアセタールコポリマーと通常分子量のポリアセタールを混合することにより、高い韌性（引張伸度が高い）を維持しながら流動性を改良できる。

【0048】

【表1】

表1

	種類	三フッ化ホウ素濃度 (ppm)	MFI (g/10分)	IZOD衝撃強度 (kg/cm/cm)	km747ヒドロ解生速度 (ppm/min)
実施例1	1,3ジオキサン	11.2	0.10	30.4	3.8
実施例2	1,3ジオキサン	10.5	0.45	25.4	3.5
実施例3	1,3ジオキサン	11.3	0.76	20.3	4.0
比較例1	1,3ジオキサン	9.5	1.5	9.7	3.7
比較例2	1,3ジオキサン	11.0	9.8	6.5	4.1
比較例3	メチルオキサン <sup>†</sup>	34	2.3	7.2	14.8

表2

	第4級アンモニウム化合物の種類	第4級アンモニウム化合物の使用量(空素換算ppm)	三フッ化ホウ素濃度 (ppm)	MFI (g/10分)	IZOD衝撃強度 (kg/cm/cm)	km747ヒドロ解生速度 (ppm/min)
実施例4	水酸化カリム酸塩	1	11.3	0.10	29.8	4.1
実施例5	水酸化カリム酸塩	42	11.2	0.10	30.7	3.9
実施例6	水酸化カリム酸塩	20	11.1	0.10	30.0	3.5
比較例4	硫酸塩	—	—	11.4	0.16	26.9
						20.3

表3

	超高分子量PEのMFI	超高分子量PEのMFI 7-0割合(%)	混合するボリヤーのMFI (g/10分)	混合後のMFI (g/10分)	引張強度(%)	km747ヒドロ解生速度 (ppm/min)
実施例7	0.10(実施例1より)	40	9.8(比較例2より)	1.5	170	3.8
実施例8	0.76(実施例3より)	70	9.8(比較例2より)	1.8	160	3.9
比較例1	—	—	—	1.5(比較例1単独)	80	3.7

## 【0049】

【発明の効果】本発明の、特定の第4級アンモニウム化合物の存在下に不安定な末端部の分解除去処理を終て得

られた、メルトフローインデックスMFIが1.0g/10分以下のボリアセタールコポリマー及びその組成物は、高い韧性と熱安定性を有している。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>1</sup>

識別記号

F I

テ-コ-ト(参考)

C 08 L 59/00

C 08 L 59/00

//(C 08 L 59/00

101:00)

Fターム(参考) 4J002 BB003 BC023 BG003 BG132  
CB001 CD003 CF003 CG003  
CH022 CK023 CL003 CL012  
CL022 CL032 CL052 CP032  
DA017 DA067 DE056 DE066  
DE098 DE138 DE226 DE236  
DG028 DG038 DH048 DJ006  
DK006 DL007 EC006 EG026  
EC036 EJ066 EN026 EN036  
EP016 EQ018 EQ026 EU076  
EU166 EU176 EU186 EU196  
E2008 FA047 FA087 FD017  
FD046 FD076 FD098 FD117  
FD166 FD176  
4J032 AA05 AA32 AA33 AA34 AB06  
AB34 AB36 AC03 AC07 AC19  
AC49 AD32 AD37 AD38 AD41  
AD44 AD46 AD47 AD51 AE03  
AE13 AE14 AF08